

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук**

Научно-квалификационная работа (диссертация)
Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света в системах
наноразмерных и субмикронных частиц.

Аспирант

Строков Максим Анатольевич

Научный руководитель

Чернега Н. В., д.ф.-м. н.

Допустить к защите

« » _____

Оглавление

1. Введение	3
1.1 Методы определения механических свойств наночастиц.	3
1.2 Методы характеристики наночастиц, основанные на рассеянии света.	15
2. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света	19
2.1. Физическая модель	19
2.2 Экспериментальное исследование тонкой структуры рассеянного излучения. Интерферометр Фабри-Перо	22
2.3. Образцы для исследования	27
2.3.1 Оксид меди CuO	27
2.3.2 Вирус мозаики цветной капусты CaMV	30
2.4. Экспериментальная установка и методика проведения исследования	31
3. Экспериментальные результаты	35
3.1 Суспензия CuO	35
3.2 ВНКР в суспензии CaMV в буфере Tris-HCl pH7.5	36
4. Обсуждение результатов	37
5. Заключение	38
6. Список публикаций по результатам исследований	41
7. Список литературы	45

1. Введение

1.1 Методы определения механических свойств наночастиц.

Одной из центральных проблем современной оптики наносистем является физическая характеристика нанообъектов, необходимая для решения как фундаментальных научных задач, так и многочисленных технологических приложений. Наночастицы играют важную роль в современной науке и промышленности. По этой причине очень важно изучать различные системы наночастиц и разрабатывать методы их характеристики.

Достаточно малые наночастицы обладают размерозависимыми физическими свойствами. [1-6]. Поскольку различными методами [7,8] можно получать большое разнообразие форм наночастиц, свойства наночастиц могут быть адаптированы для конкретных целей. Это делает наночастицы важным классом материалов для технических приложений, в частности для исследования свойств биологических [9,10] и мягких материалов [11-13], а также потенциально для массового зондирования [14, 15]. Большинство этих приложений основаны на чувствительности механических и тепловых свойств наночастиц к их морфологии и локальному окружению. Механические свойства наночастиц так же интересны с фундаментальной точки зрения. Механические колебания макроскопических твёрдых тел хорошо изучены в контексте макроскопической теории упругости [16, 17]. На наноразмерном масштабе, однако, физические и оптические свойства объектов сильно зависят от их размера и формы [18 19], кристалличности [20] и локального окружения [19,20]. В отличие от поликристаллических сплошных материалов, наночастицы часто являются монокристаллами или композициями из

небольшого числа монокристаллов. Так как размер уменьшается, поверхностные эффекты становятся важны в связи с ростом соотношения поверхность/объем, и модули упругости, предположительно, возрастают относительно таковых для сплошного материала.

Механические свойства наночастиц могут быть изучены через акустические моды этих частиц. Акустические колебания включают в себя периодическую модуляцию размера и формы наночастицы. Частота и затухание этих колебаний зависят единственным образом от их состава, морфологии и упругих свойств частиц [22, 23] и их окружения [21]. Акустические моды обычно исследуются с помощью временно-разрешённой памп-пробной спектроскопии [23] и метода спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния света [24-26]. Оптическое детектирование акустических колебаний включает интенсивным взаимодействием наночастиц со светом. Это взаимодействие, например, для металлических наночастиц, определяется поверхностным плазмоном, который представляет собой коллективное колебание электронов проводимости частицы, управляемое внешним электромагнитным полем. Энергия, ширина линии и «сила» осциллятора плазмона жёстко связаны с размером и формой частицы. Так как акустические колебания модулируют размер и форму частицы, они могут быть обнаружены путём наблюдения плазмона этой частицы. Используя этот метод, можно обнаружить изменения эффективного радиуса R менее чем $\Delta R / R = 10^{-3}$.

До настоящего времени спектроскопия памп-проб акустических колебаний проводилась на ансамблях частиц. Такие эксперименты над ансамблями по существу измеряют статистически среднее для любого из свойств наночастиц. В таких экспериментах отличия упругих свойств в массе часто скрываются разницей между отдельными частицами. Более того, время однородного затухания нельзя определить из-за дисперсии в размере и форме частиц, которые приводят к быстрому затуханию детектируемой амплитуды колебаний, вызванному суперпозицией сигналов от множества различающихся частот колебаний.

Последние достижения в оптической спектроскопии показывают, как устранить эту неоднородность, исследуя только одну наночастицу. Хотя исследования одиночных частиц страдают от меньшего соотношения сигнал/шум, чем измерения на ансамблях, они предоставляют некоторые преимущества.

Рассмотрим общие физические взаимодействия и процессы, протекающие при возбуждении акустических колебаний на примере металлической наночастицы.

Поглощение короткого лазерного импульса наночастицей металла возбуждает несколько степеней свободы. Начиная с электронов проводимости, энергия передаётся в наночастицу в виде «дырки», и в конечном итоге меняется населённость колебательных уровней, сначала внутри частицы (в решётке выделяется тепло), и в конечном итоге в окружающей среде, когда частица остывает. Оптическое возбуждение этих изменений опирается на общие принципы, которые в значительной степени являются общими для всех видов наночастиц, в том числе металлических. Эти процессы кратко обсуждаются далее.

Оптическое обнаружение и исследование отдельных наночастиц металлов значительно облегчается резонансным взаимодействием между оптическим полем и коллективным движением электронов проводимости, называемым плазмонным поляритонным резонансом в случае границы раздела металл-диэлектрик и поверхностным плазмоном (короткий плазмон) для случая металлических наночастиц.

Для частиц много меньших чем длина волны света, плазмонное возбуждение можно описать как коллективное «выплёскивание» электронов проводимости относительно неподвижных металлических ионов. Перемещение электронов порождает квазистатическое электрическое поле, которое оказывает возвращающую силу на электроны, стремящиеся восстановить нейтральность везде в частице.

Для частиц размером более чем примерно 50 нм, задержка электрических сил становится важной и её необходимо учитывать, однако картина остаётся

качественно такой же. Восстанавливающая сила зависит от плазмонной частоты, формы частицы, направления поля и диэлектрической проницаемости среды, окружающей частицы. Поэтому маленькие несферические частицы, как правило, генерируют три плазмона с различными частотами, связанные с их тремя главными осями.

Плазмонные моды будут выше (многополярнее), если размер частиц сопоставим или больше чем длина волны света. Поэтому при изучении индивидуальной частицы экспериментально, очень удобно сначала определить её плазмонный спектр, чтобы затем настроить зондирующую длину волны света на оптимальное взаимодействие частицы со светом и чувствительности. Рассмотрим импульсное возбуждение и релаксацию акустических колебаний в наночастице.

Поток энергии от лазерного импульса (накачки) переходит в акустические колебания частицы и дальнейший нагрев её окружение. Для возбуждения при, либо ниже плазмонной частоты импульс накачки в основном возбуждает плазмонные колебания электронов проводимости (в случае золотых наносфер, возбуждение около 500 нм так же приводит к существенному прямому созданию электронно-дырочных пар через межзонные переходы (36)). Поглощённая энергия изменяет оптические свойства частицы, что в свою очередь может быть обнаружено оптически на субпикосекундных и наносекундных масштабах.

Процесс релаксации включает в себя несколько этапов. Возбуждённые плазмонные моды быстро затухают (в течение нескольких фемтосекунд, обратно пропорционально ширине плазмона) путём электрон-электронных взаимодействий и столкновений электронов с поверхностью частицы. После нескольких сотен фемтосекунд электронный газ может считаться термическим и как правило горячим (несколько сотен или тысяч К) потому что его теплоёмкость низка.

На более длинных временных масштабах, которые сильно зависят от начальной электронной температуры тепло передаётся от электронов решётке,

которая имеет гораздо большую теплоёмкость. Это требует времени обычно от 1 пс при низком уровне возбуждения, до 5 пс при высокой электронной температуре (состояния с высоким электронным возбуждением релаксируют медленнее). Наконец, решётка сама остывает на большем временном масштабе от 100 пс до 1 нс, что очевидно, сильно зависит от размера частицы и её акустического и теплового контакта с её окружением.

Во время этой цепочки релаксационных процессов температура может рассматриваться как пространственно однородная внутри частицы потому, что механизм нагрева для мелких частиц является однородным, так как теплопроводность металлов, как правило, много выше теплопроводности окружения. Обсудим теперь механизм когерентного возбуждения.

Периоды экспериментально обнаруженных колебаний в наночастицах находятся в диапазоне 10-100 пс, в зависимости от материала частицы, размера, формы и номера моды. Например, период дышащей моды оставляет около 10 пс для золотой сферы диаметром 30 нм и около 100 пс для наносферы диаметром 300 нм. Следовательно, субпикосекундный импульс может эффективно возбудить эти моды. Выявлено как минимум два различных механизма возбуждения:

1. Тепловое расширение [23]: внезапный нагрев решётки меняет равновесный размер частицы из-за ангармонизма решёточных колебаний. Принимая во внимание, что время релаксации электронной решётки очень короткое, возбуждение можно моделировать как функцию Хевисайда от времени.

2. Давление Ферми [28]: изменение электронного состояния системы приводит к новой равновесной конфигурации атомов, как это хорошо известно для молекул в приближении Борна-Оппенгеймера. Нагрев электронного газа увеличивает давление, которое он оказывает на ограничивающий потенциал, то есть на поверхность частиц. Связанный с этим скачок давления кратковременен, потому что он затухает за время электрон-фононной связи, но он может быть важным из-за высокой электронной температуры.

Следовательно, для достаточно больших частиц его можно рассматривать как дельта-функцию от времени, и он будет легко возбуждать более высокие обертоны [29].

Колебательное состояние частицы после возбуждения рассчитывается по дифференциальному уравнению упругих волн, с начальным полем скорости деформации (равномерное сжатие без скорости для механизма теплового расширения, начальная скорость поверхностного слоя без деформации для механизма давления Ферми). Приближенное решение дальнейшего поведения системы заключается в том, чтобы рассмотреть только одну моду частицы и смоделировать её как гармонический осциллятор, который может быть смещён от положения равновесия без начальной скорости (тепловое расширение) или запущен с начальной скоростью от положения равновесия (давление Ферми). Отметим, что для типичного времени электрон-фононной релаксации 1 пс электроны унесут свою энергию на расстояние свыше 100 нм прежде чем смогут передать энергию решётке.

Полное решение задачи для скачка давления Хевисайда было найдено и обсуждалось в [30]. Было показано, что поверхность частицы начинает двигаться линейно во времени (с постоянной скоростью), а не квадратично как на рисунке гармонического осциллятора. Эту теорию необходимо обобщить на случай когда одновременно могут работать и Хевисайд и Дирак.

Рассмотрим теперь непосредственно акустические колебания наночастиц.

Как мы уже увидели, длительность электронного возбуждения намного короче периодов более медленных акустических колебаний наночастиц (по крайней мере до размеров, превышающих несколько нанометров), и быстрое оптическое возбуждение даёт начало когерентным акустическим колебаниям частицы. Здесь, как пример, мы кратко обсудим эти режимы качественно в случае наносферы. Решение динамических уравнений для упругих колебаний непрерывной, однородной твёрдой сферы дал Лэмб. Высокая симметрия сферы позволяет классифицировать эти решения:

1. Радиальные моды; в этих модах смещение чисто радиальное. Моды нумеруются в соответствии с количеством узлов в радиальном смещении. Основная радиальная мода с $n=0$ называется дышащей модой. Обратим внимание, что колебательное смещение является более сложным, чем однородное сжатие, и следовательно, в дополнение к модулю сжатия в выражение частоты входит модуль сдвига (или коэффициент Пуассона). Поскольку нагрев решётки наночастиц металла кратковременен (суб- и пикосекундные времена), лазерный импульс можно считать однородным для частиц размером 100 нм, амплитуда возбуждения является наибольшей для моды $n=0$ и быстро уменьшается с n . Например, вклад фундаментальной дышащей моды в спектры колебаний оценивается как в 4 раза больший, чем у моды $n=1$. Однако радиальные моды более высокого порядка могут быть обнаружены как спектроскопией памп-проб, так и спонтанного комбинационного рассеяния.

2. Моды с более высоким угловым моментом; здесь смещение имеет радиальную и угловую (широтность) составляющие, но нет азимутальной (долготной/продольной). Эти моды классифицируются как (n, l) в соответствии с номером l их углового момента и n их радиальной зависимости. Только чётные l -моды являются центросимметричными, и поэтому возбуждаются оптически, пока наносфера находится в однородной среде. Мода $l=2$ соответствует эллипсоидальной деформации сферы и особенно проявляется в спектрах оптического комбинационного рассеяния. Очевидно, что высшие l -моды включают в себя большое количество деформаций сдвига и их частота сильно зависит от модуля сдвига вещества наночастицы.

3. Чисто крутильные моды: здесь смещение чисто полярное (орторадиальное) и, следовательно, включает в себя только модуль сдвига. Из-за своей симметрии эти моды не могут быть оптически возбуждены, и при этом они не присоединяются к плазмону; они оптически неактивны.

Для небольших отклонений от сферической симметрии вырождение сферических мод высшего порядка снято, что приводит к более сложным акустическим спектрам.

Рассмотрим диссипацию энергии акустических мод. Помимо их частоты, важной характеристикой акустических мод является их время затухания. Для чисто упругой наночастицы в вакууме с идеально гармонической упругостью нет затухания собственной моды колебаний. Для реальной частицы в вакууме, ангармонические взаимодействия и электрон-фононная связь внутри частицы может привести к внутреннему трению и следовательно к внутреннему затуханию. Механизм внутреннего затухания предполагает отдачу энергии механических колебаний в набор электронных состояний или фононных состояний частицы путём перераспределения населённостей электронных и фононных уровней. При нулевой температуре внутреннее затухание должно исчезать для акустической моды с самой низкой частотой. Когда частица окружена протяжённым газом, жидкой или твёрдой средой, появляются новые механизмы затухания. Первый канал затухания – акустическое излучение фононов в окружающую среду. В жидкой окружающей среде, дополнительный канал затухания возникает из вязкости среды, что приводит к тому, что энергия рассеивается через «внешнее» трение.

Рассмотрим оптическое детектирование акустических колебаний.

Поскольку акустические колебания модулируют размер и форму частицы, они могут быть обнаружены путём наблюдения за плазмоном частицы (в случае металлической частицы). Поскольку временная зависимость формы и размера частицы известна из уравнения упругой волны, оптический отклик так же может быть рассчитан. Упрощение состоит в том, чтобы рассматривать распределение ионов как однородное и вывести плазмонную частоту из средней плотности электронов. В этой модели частота плазмона сферы является простой функцией от диаметра частицы. Колебания диаметра частицы приведут к колебаниям частоты плазмона и тем самым к оптическому отклику. Тем не менее, эта картина слишком проста, и не включает в себя некоторые эффекты.

1. Аппроксимация однородной плотности ионов не обязательно верна, когда решётка искажена звуковой волной. Чтобы проверить действительно ли это так, следует решить задачу плазмона для электронного газа в потенциале полностью зависящего от времени ионного распределения, в приближении Борна-Оппенгеймера. Более того, изменение в электронном состоянии само по себе способно повлиять на упругий отклик решётки. Эти проблемы открыты на данный момент.

2. Плазменная частота это не единственный параметр, который способен изменяться при оптическом возбуждении. Торможение электронов и диэлектрический контраст с окружающей средой так же могут меняться. Все эти эффекты могут привести к изменению частоты, ширины и интенсивности плазмонного резонанса. Действительно, сила осциллятора плазмона не обязательно сохраняется, потому что поляризация диэлектрической среды может способствовать плазмонной поляризации.

Самый успешный метод на сегодняшний день для выявления малых изменений оптического отклика одной наночастицы это прямое измерение поглощения или рассеяния, которое может быть выполнено в разных конфигурациях. Для мелких частиц более выгодны схемы поглощения или интерференции, чем рассеяния в тёмном поле, которое приводит к очень малым сигналам. В типичном оптическом эксперименте фемтосекундный лазерный импульс (настроенный на длину волны плазмона) возбуждает акустические моды, которые затем обнаруживаются зондирующим лазерным лучом, настроенным на крыло плазмонной полосы. Кроме того важно сфокусировать лазерные лучи максимально плотно чтобы максимизировать сигнал от частицы относительно фона от всей площади зондирующего луча. Хорошие сигналы памп-проб были получены до настоящего времени для наночастиц золота диаметром всего 40 нм, серебряных нанокубов с ребром 35,5 нм и золотых наностержней диаметром 30 нм и длиной 90 нм. Основной источник шума – шум фотонных импульсов может быть уменьшен с помощью более сильного зондирующего луча. Однако следует быть крайне осторожным, чтобы пробный

луч, который обычно настроен на крыло плазмона, не нагревал и не возмущал частицу слишком сильно. Это особенно важно для частиц с формой сильно отличающейся от сферы (гантели и стержни, см. ниже), которые могут подвергаться поверхностному плавлению и перестройке даже при умеренных температурах решётки.

Рассмотрим теперь колебательные моды одиночных частиц

Остановимся на измерениях на ансамблях

Измерения ансамблей предоставляют явное преимущество в исследовании памп-проб, так как позволяет зондировать очень малые частицы вплоть до 5 нм диаметром. Впервые оптическое возбуждение и детектирование акустических мод было осуществлено на ансамблях наносфер олова и галлия. Период колебаний показывает линейный рост с размером частиц, а так же было найдено, что полученные скорости звука согласуются со скоростями сплошного материала. Впоследствии когерентно возбуждённые акустические колебания в металлических наночастицах были исследованы в ансамблях сфер [23,31-34], стержней [23,35-39], сферических частиц со строением ядро-оболочка [40], эллипсоидов [28], дисков [41], кубов [42], ящиков и клеток [43], треугольников [44], столбиков [45] и бипирамид [46]. Эти исследования дали ценную информацию о частоте основных дышащих мод этих частиц, из которых в некоторых случаях могут быть получены упругие постоянные [38,47]. Так же, наблюдались гармоники более высоких порядков при использовании второго импульса накачки с задержкой для остановки основной моды, которая обычно преобладает в колебательном отклике [29]. Эти моды более высокого порядка трудно наблюдать в ансамблях частиц из-за их высокой частоты и быстрого затухания, вызванного неоднородным уширением.

Время однородного затухания колебаний содержит ценную информацию о диссипации колебательной энергии, например, в окружающую частицы среду. Однако в ансамблях наночастиц обычно невозможно получить время однородного затухания, потому, что различия в местной среде и морфологии

отдельных частиц вызывают быстрое затухание оптической амплитуды в сигнале накачки.

Акустические моды с большими числами углового момента регулярно наблюдались с помощью методов спонтанного комбинационного рассеяния [25]. Однако в ансамблевых измерениях памп-проб эти моды никогда не регистрировались, поскольку они сильно коррелируют с морфологией и средой окружения отдельных частиц. При усреднении по ансамблю свойства индивидуальной частицы размываются, и наблюдается только средний отклик.

Эти ограничения ансамблевых измерений можно преодолеть путём применения систем с чрезвычайно однородным распределением по размеру. Однако даже самые лучшие методы синтеза позволяют получать наночастицы, которые отличаются не только по размеру, но и по кристаллической структуре, дефектам, химическому составу и местному окружению. Исследование одиночных металлических наночастиц добавляет новое понимание по сравнению с обычным ансамблевым экспериментам, полностью подавляя эти неоднородности. Кроме того, исследование отдельных частиц может выявить влияние этих неоднородностей, например, на колебательные моды. Рассмотрим недавние спектроскопические исследования с временным разрешением одиночной наночастицы металла различной формы, размера и состава.

Рассмотрим наносферы (золото)

Оптически активные колебательные моды сферы отмечаются двумя целыми числами: радиальным числом и числом углового момента. Для сферических частиц поглощение короткого лазерного импульса возбуждает в основном дышащую моду частицы $(n,l)=(0,0)$. Дышащая мода включает в себя радиальное расширение. Частота этого колебания может быть рассчитана с использованием микроскопической теории упругости, волны в сфере.

Ван Дейк с соавторами изучал акустические колебания одиночной золотой наносферы (номинальный диаметр 50нм) внедрённой в плёнку поливинилового спирта толщиной 20нм [45]. Дышащая мода частицы возбуждалась

фемтосекундным лазерным импульсом на длине волны 800нм, настроенной вдали от полосы плазмонного поглощения. Зависящее от времени относительное изменение прошедшего поля измерялось вблизи полосы поверхностного плазмонного поглощения. Эти авторы использовали интерферометр для подавления лазерных колебаний, повышения чувствительности и получения доступа, как к реальной, так и к мнимой частям оптического отклика частицы [46].

Затухающие колебания возникают из-за периодического сдвига плазмонного резонанса, когда радиус частицы колеблется в дышащей моде. Частота этой моды составляет 56,8 ГГц, что соответствует расчётной частоте дыхания для отдельно стоящей сферы диаметром 53нм.

Характерное время затухания наблюдаемого дышащего колебания варьировалось от 75пс до 150пс для разных частиц, в соответствии с добротностью. Однако в ансамблях частиц каждая частица имеет немного иной радиус, что приводит к широкому распределению частот колебаний. Суммирование этих разных частот приводит к уменьшению амплитуды колебаний, потому что сигналы от разных частиц оказываются не в фазе, как. Это неоднородное затухание исключено для одиночной частицы, давая доступ к однородному времени затухания частицы, связанному с её локальным окружением.

Дышащая мода модулирует объём частиц и таким образом электронную плотность, приводя к периодической модуляции частоты плазмона. Следовательно, амплитуда и знак обнаруженного оптического сигнала в экспериментах с памп-проб зависят от длины волны зондирующего луча в соответствии с длиной волны плазмона.

Электронно-колебательный сигнал происходит из различных механизмов модуляции плазмонного резонанса. Колебательный сигнал по существу возникает в результате модуляции положения, тогда как электронный сигнал более сложен и включает в себя как интенсивность, так и уширение [48].

Применяемые методы синтеза золотых наносфер дают небольшую долю частиц, которые слегка вытянуты в одном направлении. Эти эллипсоидальные частицы часто проявляют сложный спектр колебательных мод, которые связаны с точной формой частицы. Чтобы понять, какие моды помимо дышащей могут быть возбуждены, следует соотнести физические (упругое и оптическое) свойства каждой наночастицы с её геометрией (размером и формой). Размер частицы в первую очередь влияет на частоту резонанса. Отклонения от сферической формы приводят к возбуждению множества мод более высоких порядков. Корреляция между формой и колебательным спектром может быть выявлена путём объединения электронной микроскопии с оптическими измерениями на той же хорошо идентифицированной наночастице.

Небольшие отклонения формы приводят к возбуждению механических мод высших порядков. Общие закономерности возбуждения акустических мод и их дальнейшей эволюции являются объектом исследований с помощью различных методик.

1.2 Методы характеристики наночастиц, основанные на рассеянии света

Среди большого числа методов для изучения свойств наночастиц особое место занимают методы, основанные на изучении рассеяния света на таких системах. Анализ энергетических, спектральных, пространственных и временных характеристик рассеянного излучения позволяет получать важную информацию о свойствах систем, состоящих из нано и субмикронных частиц. Такие методы, как спектроскопия комбинационного и бриллюэновского рассеяний света, динамическое рассеяние света активно используются для изучения характеристик наночастиц различной природы. Относительно новый метод исследования наноразмерных систем - низкочастотное комбинационное рассеяние света (НКР), которое позволяет получать информацию о распределении частиц в исследуемых системах по размерам, а также определяет упругие характеристики наночастиц. НКР света впервые было

экспериментально реализовано в 1986 году [49]. Низкочастотное КР в полупроводниковых, диэлектрических и металлических нанобъектах [50-53] дает важную информацию об их колебательной динамике. Сдвиг частоты рассеянного света определяется собственными частотами структурных составляющих исследуемой системы. Следует отметить отсутствие зависимости величины частотного сдвига от угла между волновыми векторами возбуждающего и рассеянного света, в отличие от рассеяния света на акустических фононах в однородной среде (рассеяния Мандельштама-Бриллюэна). Такой тип рассеяния в литературе называется k-независимым. Вид спектрального распределения низкочастотного КР определяется распределением наночастиц по размерам и, как показано в [54], данный тип рассеяния может быть использован для определения формы и размеров наночастиц в различных системах.

Каждая нано- и субмикронная частица обладает дискретным набором собственных частот колебаний, которые определяются её формой, размером и акустическими свойствами. Некоторые из этих акустических мод могут оказаться удовлетворяющими комбинационным правилам отбора и, соответственно, могут проявляться в спектрах НКР в виде дополнительных спектральных компонент в стоксовой и антистоксовой областях спектра. Собственная акустическая частота (ν) колебаний наночастицы пропорциональна усреднённой по различным направлениям скорости звука в наночастице (v) и обратно пропорциональна размеру частицы (D):

$$\nu \sim v/D \quad (1)$$

Это выражение позволяет оценить значение собственной акустической частоты частицы. Для точного расчета всего набора частот необходимо помимо упругих характеристик самой частицы, необходимо знать аналогичные характеристики окружающей среды, а также форму частицы.

Частотные сдвиги стоксовой и антистоксовой компонент НКР находятся в тера- и гигагерцовом диапазонах для нано- и субмикронных частиц соответственно. Точные значения этих сдвигов определяются свойствами

наночастицы и её окружения. Ширина линии НКР определена в основном однородным уширением в связи с затуханием акустических колебаний и неоднородным уширением, вызванным разбросом в размерах частиц. Как известно, каждому типу спонтанного рассеяния света соответствует свой вынужденный аналог. Было показано, что в разных системах, состоящих из нано и субмикронных частиц различной природы, может наблюдаться вынужденный аналог НКР – вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР). Этот тип рассеяния света был обнаружен в различных материалах: высокоупорядоченных образцах, таких как опаловые матрицы и наноккомпозиты на их основе, наноструктурированных тонких плёнках и неупорядоченных материалах, таких как суспензии различных наночастиц (металлы, полупроводники и диэлектрики) [55-58]. Поскольку НКР является результатом взаимодействия собственных акустических мод с электромагнитным излучением, величина частотного сдвига не зависит от геометрии рассеяния. Соответственно ВНКР наблюдается как навстречу накачке (в геометрии рассеяния назад), так и, одновременно, по её ходу (в направлении вперёд) с одинаковыми частотными сдвигами в обоих направлениях. В направлении вперед могут наблюдаться помимо стоксовых компонент, антистоксовые.

Высокая эффективность преобразования ВНКР, направленность, является прямым доказательством интенсивных когерентных сфазированных акустических колебаний на тера- и гигагерцовых частотах. Точное значение частоты собственных акустических колебаний определяется характеристиками наночастиц и их окружения. Когерентное фононное возбуждение на тера- или гигагерцовых частотах может иметь многие практические применения и с этой точки зрения экспериментальное наблюдение ВНКР в различных системах является очень значимыми. ВНКР можно рассматривать как стабильный настраиваемый источник бигармонической накачки, который мог бы оказаться очень удобным для монохроматической тера- или гигагерцовой генерации, а также для разработки микроволновых фотонных систем.

Особый интерес при изучении ВНКР представляют системы на основе биологических объектов со строго фиксированным атомным составом, структурой и соответственно размерами: в частности глобулы белков и вирусы. Такие системы, как правило, отличаются высокой монодисперсностью по размерам, что обеспечивает высокую эффективность возбуждения ВНКР.

Возбуждение колебательных уровней в монодисперсных биологических системах, состоящих из нано и субмикронных частиц, может оказывать влияние на эти системы вплоть до их разрушения [50]. Наиболее эффективное возбуждение колебаний в таких системах можно осуществить за счёт резонансного воздействия на систему, а именно, за счёт совпадения собственных частот системы с частотой внешнего воздействия. Акустические частоты нано- и субмикронных биологических объектов находятся в гига- и терагерцовом диапазонах и так же определяются формой, размерами и упругими свойствами рассматриваемых систем. Среди рассматриваемых предложений наиболее вероятны с точки зрения резонансного воздействия на биологические объекты резонансное микроволновое поглощение [51], акустическое излучение гига- и терагерцового диапазона [53] и импульсное вынужденное комбинационное рассеяние [53-55]. Однако сильное поглощение электромагнитного излучения микроволнового диапазона в воде и малая глубина проникновения акустических волн гигагерцового диапазона делают два первых метода трудно применимыми для воздействия на реальные биологические системы. Использование же электромагнитного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов для эффективного возбуждения колебательных мод биологических объектов позволяет избежать сильного поглощения водной средой. Так же оно позволяет увеличить проникновение излучения в образец. Импульсное комбинационное рассеяние света, известное как ISRS, при фемтосекундном возбуждении способно вызвать когерентное возбуждение низкочастотных комбинационно-активных мод различных наночастиц. Очевидно, что электромагнитное излучение видимого диапазона, спектр которого состоит из двух узких спектральных линий,

разностная частота которых совпадает с собственной акустической частотой наночастицы (бигармоническая накачка), является наиболее эффективным инструментом воздействия на неё. Основным условием эффективного применения бигармонической накачки для эффективного возбуждения колебаний наночастиц является равенство разностной частоты и собственной частоты наночастицы. Для точного расчёта собственной частоты может применяться модель жидкой капли [57] или упругой сферы [58,59]. Оба подхода требуют информации об упругих характеристиках наночастицы и её окружения. Для экспериментального определения собственных частот может применяться низкочастотное комбинационное рассеяние [60-62]. Однако на сегодняшний день имеется относительно мало работ [62,63], в которых было бы экспериментально получено низкочастотное комбинационное рассеяние на биологических частицах в их жидком окружении. Это связано с существенным затуханием колебаний вируса из-за излучения акустической энергии в среду (64). Другой способ получить сведения о частотах акустических колебаний наноразмерных систем, в том числе вирусов, это ВНКР [65-67].

Цель этой работы – реализовать возбуждение ВНКР в водной суспензии наночастиц CuO и в суспензии вируса мозаики цветной капусты (CaMV), а также определить порог возбуждения, эффективность преобразования и частотный сдвиг рассеянного излучения в указанных образцах. При этом планировалось приобретение навыков работы с твердотельными лазерными системами и регистрирующей спектральной аппаратурой высокого разрешения.

2. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света

2.1. Физическая модель

Наращение ВНКР можно рассматривать по аналогии с комбинационным рассеянием на колебаниях молекул. Рассмотрим монохроматическую электромагнитную волну, падающую на диэлектрическую наносферу. Наночастица совершает тепловые колебания с частотой определяющейся её морфологией. Будем считать размер наночастицы малым по сравнению с

длиной волны так, что электромагнитное поле вблизи наночастицы практически однородно. Наночастица поляризуется и приобретает некоторый дипольный момент, совершая колебания с собственной частотой. Электрическое поле индуцируется диполь-поляризованной наночастицей, при взаимодействии с полем исходного излучения, что и приводит к низкочастотному комбинационному рассеянию света, подобно тому, как это происходит для внутримолекулярных колебаний. Частота осциллирующего дипольного момента (которая определяет частотное смещение рассеянного излучения) определяется формой, размером и упругими свойствами наночастицы. Спонтанно неупруго рассеянный свет, который возникает от наночастиц, колеблющихся независимо, является затравочным источником возбуждения ВНКР. Усиление спонтанно рассеянных стоксовых фотонов по мере прохождения сквозь активную среду вызывает формирование когерентного направленного интенсивного стоксова излучения в направлении к источнику (назад) и по ходу излучения от источника возбуждения (вперед). ВНКР, которое формируется в таких системах, является источником бигармонического электромагнитного излучения с разностью частот, точно соответствующей собственной акустической частоте наночастиц составляющих систему. Далее это двухчастотное излучение может быть существенно усилено, например, в лазерном резонаторе и может быть использовано для резонансного избирательного воздействия на наноразмерные системы, у которых собственная частота совпадает с разностной частотой двухчастотного излучения. Совпадение этих значений обеспечивает эффективное воздействие бигармонической накачки на исследуемые системы. Физическим процессом, обеспечивающим это воздействие, является пондеромоторное взаимодействие.

Хорошо известно, что диэлектрические частицы во внешней диэлектрической среде в электрическом поле приобретают дипольный момент, который можно записать в виде

$$\vec{P} = n_1^2 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) R^3 \vec{E} \quad (2)$$

Где n_1 это показатель преломления окружающей среды, $n = n_1/n_2$, n_2 – показатель преломления наночастицы, R – её радиус (частицу считаем сферической).

Пондемоторная сила \vec{f} , с которой электромагнитное поле действует на наночастицу, имеет вид:

$$\vec{f} = (\vec{P} \cdot \nabla) \vec{E} \quad (3)$$

В случае если на систему наночастиц действует бигармоническая накачка, а именно поле E , состоящее из двух волн:

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \vec{E}_0 e^{i\omega t} + \frac{1}{2} \vec{E}_s e^{i(\omega-\Omega)t} + c.c. \quad (4)$$

пондемоторная сила будет иметь компоненту, осциллирующую с частотой Ω .

$$f = E_0 E_s^* e^{i\Omega t} \quad (5)$$

Пондемоторная сила (5) будет возбуждать гармонические акустические колебания в наночастице. Резонансное раскачка (усиление) колебаний поверхности жидкой капли субмикронного размера электромагнитным полем впервые теоретически рассматривалась в [23]. Было показано, что эффективное воздействие на некоторые субмикронные частицы может быть реализовано с помощью бигармонического лазерного излучения, если разностная частота оказывается равна собственной акустической частоте частицы. Амплитуда колебаний субмикронной частицы определяется следующим выражением: [23]

$$a \approx E_0 E_s \sqrt{\frac{\rho}{\gamma}} R^{2.5} \quad (6)$$

где $E_0 E_s$ – интенсивности бигармонической накачки, ρ - плотность капли, γ - коэффициент поверхностного натяжения.

Для амплитуды колебаний порядка $10^{-2}R$ интенсивность накачки должна составлять около 10^8 Вт/см².

В связи с малым поглощением излучения рубинового лазера (коэффициент поглощения суспензией вируса менее 10^{-3} см⁻¹ и близок к такому для воды), непосредственное термическое воздействие лазерного излучения на систему отсутствует. Влияние пондемоторного взаимодействия на исследуемую систему при отсутствии поглощения будет решающим. Принимая во внимание резонансную природу взаимодействия и, как следствие,

сравнительно большие амплитуды колебаний вирусной частицы, бигармоническая накачка может рассматриваться как эффективное средство для избирательного воздействия на различные биологические системы.

2.2 Экспериментальное исследование тонкой структуры рассеянного излучения. Интерферометр Фабри-Перо.

Интерферометр Фабри-Перо – многолучевой интерференционный спектральный прибор с высокой разрешающей способностью. В данном приборе образование когерентных пучков происходит в результате многократного отражения падающей волны от поверхности плоскостей и частичного ее выхода после каждого отражения, а не в результате расщепления падающей волны на части, как у дифракционной решетки. Поэтому и интерференционная картина имеет иной вид – в виде концентрических колец.

Интерферометр Фабри-Перо представляет собой две параллельные стеклянные пластины, расположенные на некотором расстоянии друг от друга так, что между ними образуется слой воздуха. На обращенные к друг другу стороны пластин нанесены отражающие покрытия с высоким коэффициентом отражения. Внешние поверхности пластинок обычно изготавливаются под небольшим углом по отношению к рабочим внутренним. Это делается для того, чтобы отражения от внешних поверхностей не мешали измерениям. Интерферометр Ф-П располагается между двумя коллиматорами. В фокальной плоскости входного коллиматора располагается диафрагма или щель, определяющая угловые размеры веера параллельных пучков, падающих из объектива на интерферометр. В фокальной плоскости выходного коллиматора устанавливают экран, фотопластинку или выходную диафрагму (в случае фотоэлектрической регистрации). Схема интерферометра показана на рис. 1.

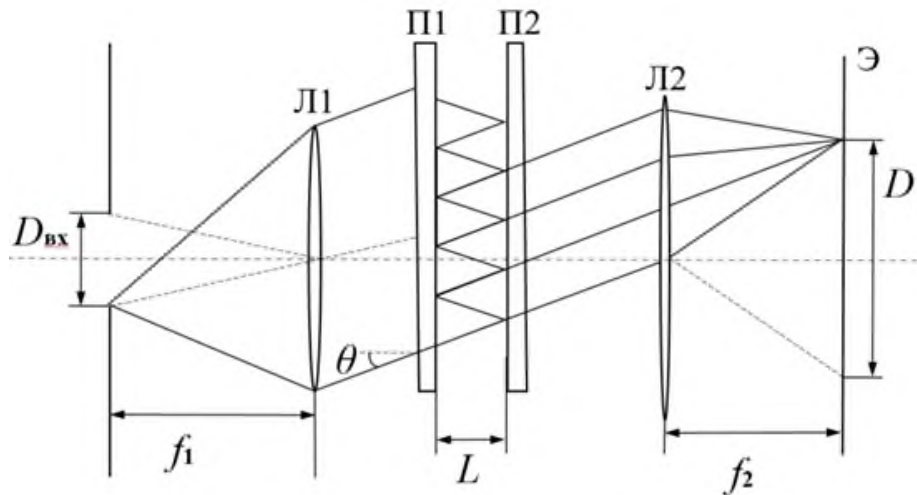


Рис. 1. Схема интерферометра Фабри-Перо

Разность хода между соседними когерентными лучами, выходящими из задней стеклянной пластины, определяется исходя из геометрии (рис.2). Пусть θ – угол между лучами и нормалью к зеркальным поверхностям интерферометра. Из хода лучей на рис. 2 определим разность хода между лучами 1 и 2:

$$\Delta = (BF + FG)n_c - BHn_1. \quad (7)$$

где n_c и n_1 – показатели преломления среды между пластинами и показатель преломления самих прозрачных пластин. Используя соотношения $BF = d / \cos \theta$ и $n_c \sin \theta = n_1 \sin \beta$, получим:

$$\Delta = 2dn_c \cos \theta, \quad (8)$$

где d – расстояние между отражающими слоями, β – угол преломления.

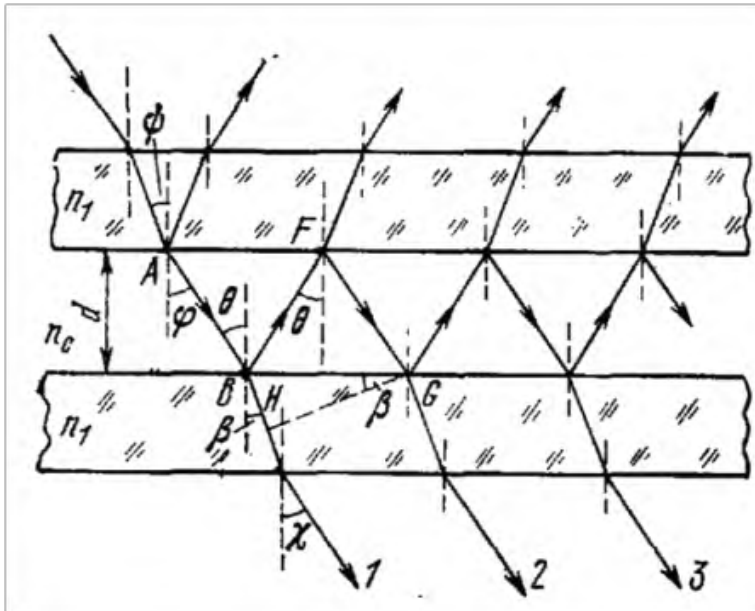


Рис. 2. К определению разности хода

Определим теперь амплитуду и интенсивность результирующих когерентных волн. Пусть коэффициенты отражения, пропускания и поглощения зеркал равны ρ , τ и α , причем: $\rho + \tau + \alpha = 1$. Коэффициенты отражения и пропускания для амплитуд:

$$r = \sqrt{\rho}, \quad t = \sqrt{\tau}. \quad (9)$$

Считаем отражающие пластины одинаковыми с равными значениями r и t .

Если амплитуда волны, попадающей в отражающий слой равна E_n , то амплитуды волн 1, 2, ..., n равны:

$$E_1 = E_n t^2, E_2 = E_n t^2 r^2, E_3 = E_n t^2 r^4, \dots, E_n = E_n t^2 r^{2n-2}. \quad (10)$$

Пусть уравнение волны 1, выходящей из интерферометра в точке В (рис.2) имеет вид:

$$E_1 = E_{01} e^{i(\omega t - kx)}, \quad (11)$$

где x – значение фазы в точке В. Фаза волны 2, выходящей из точки G, отличается на величину $k\Delta$, следовательно, уравнение волны :

$$E_2 = E_{02} e^{i[\omega t - k(x + \Delta)]}. \quad (12)$$

Для n -ой волны имеем:

$$E_n = E_{0n} e^{i\{\omega t - k[x + (n-1)\Delta]\}}. \quad (13)$$

Подставляя E_n из (4) и производя простые преобразования получим:

$$E_n = E_n t^2 r^{2n-2} e^{-ik\Delta n} e^{i(\omega t - \varphi)}, \quad (14)$$

где $\varphi = k(x - \Delta)$ – постоянный сдвиг фазы не зависящий от n .

Результирующая волна, полученная при сложении бесконечно большого числа когерентных колебаний равна:

$$E = \sum_{n=1}^{\infty} E_n = E_n t^2 e^{i(\omega t - \varphi)} \sum_{n=1}^{\infty} r^{2n-2} e^{-ik\Delta n}. \quad (15)$$

Производя суммирование и учитывая (3) получим:

$$E = E_n t e^{i(\omega t - \varphi)} \frac{e^{-ik\Delta}}{\rho e^{-ik\Delta} - 1}. \quad (16)$$

А для интенсивности интерференционной картины имеем:

$$I = EE^* = I' \frac{\tau^2}{(1-\rho)^2 + 4\rho \sin^2\left(\frac{k\Delta}{2}\right)}, \quad (17)$$

где $I' = E_n^2$.

Анализ зависимости интенсивности от разности хода или угла показывает, что она имеет максимум при $\sin\left(\frac{k\Delta}{2}\right) = 0$ или $\frac{k\Delta}{2} = \pm\pi m$, где m – целое число. Тогда условие максимума интерференционной картины определяется соотношением:

$$\Delta = 2dn_c \cos \theta = \pm m\lambda, \quad (18)$$

Для начала стоит определить область дисперсии интерферометра Фабри-Перо. Если интерферометр освещается некогерентным светом, то вследствие дисперсии интерференционные кольца будут расширены. Область дисперсии $\Delta\lambda$ – это предельная ширина спектрального интервала излучения,

при котором на интерференционной картине не происходит перекрывания порядков. Совпадение порядков m и $m+1$ для длины волны $\lambda + \Delta\lambda$ произойдет, когда разности хода этих порядков будут равны:

$$\Delta = m(\lambda + \Delta\lambda) = (m + 1)\lambda, \quad (19)$$

откуда получим область дисперсии:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{m} = \frac{\lambda^2}{2d \cos\theta} \approx \frac{\lambda^2}{2d}, \quad (20)$$

полагая, что $\theta \approx 0$. Выражение для области дисперсии в частотах имеет вид:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2d}. \quad (21)$$

Теперь если источник излучает несколько близких длин волн (частот), то для каждой из длин волн будет своя система колец (рис.3). Радиусы колец в каждом порядке интерференции будут отличаться на небольшую величину. Измерив радиусы колец, можно определить каждую из длин волн.

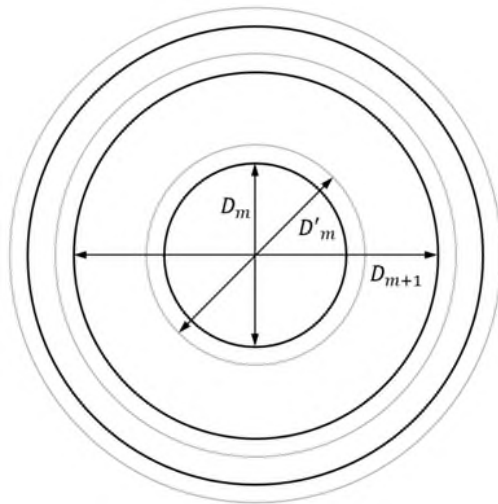


Рис. 3. К расчету интерференционной картины

По формуле для максимумов интерференционной картины можно получить выражение для разности длин волн λ'_m и λ_m в каждом порядке интерференции:

$$\lambda'_m - \lambda_m = 2L(\cos\theta'_m - \cos\theta_m), \quad (22)$$

учитывая, что угол падения мал и $\cos\theta$ можно представить в виде:

$\cos\theta \sim 1 - \frac{\theta^2}{2}$, получим:

$$\lambda_m' - \lambda_m = L(\theta_m'^2 - \theta_m^2) = L \frac{D_m'^2 - D_m^2}{2f^2}, \quad (23)$$

где R_m' и R_m – радиусы колец для каждой из длин волн.

Фокусное расстояние можно исключить из данной формулы, используя аналогичное выражения для области дисперсии:

$$\lambda_{m+1} - \lambda_m = L(\theta_m^2 - \theta_{m+1}^2) = L \frac{D_m^2 - D_{m+1}^2}{2f^2}, \quad (24)$$

где R_m и R_{m+1} – радиусы соседних колец для одной длины волны. Объединяя формулы (17) и (18), получим:

$$\lambda_m' - \lambda_m = \Delta\lambda \frac{D_m'^2 - D_m^2}{D_m^2 - D_{m+1}^2}. \quad (25)$$

Данное выражение для частот будет иметь вид:

$$\nu_m' - \nu_m = \Delta\nu \frac{D_m'^2 - D_m^2}{D_m^2 - D_{m+1}^2}. \quad (26)$$

Точность определения сдвига частоты зависит от области дисперсии, которая определяется расстоянием между пластинами. Для того, чтобы избежать перекрытия интерференционных картин, делают измерения с различными расстояниями между зеркалами (используют различные базы интерферометра для одних и тех же измерений).

2.3. Образцы для исследования.

2.3.1 Оксид меди CuO

Первым образцом стал оксид меди CuO. Оксид меди подобен многим другим переходным металлам в связи с его уникальными физическими и химическими свойствами широко применяется во многих областях науки и технологии, таких как материал для солнечных батарей, материал для электроники и различными фотохимическими приложениями. В отличие от сплошного CuO который имеет узкую запрещённую зону 1,2 эВ, запрещённая зона оксида меди в виде наночастиц может достигать 4,9 эВ. Большое количество методов получения наночастиц оксида меди позволяет получать системы различной морфологии. В этой работе для синтеза наночастиц были использован плазменный метод в сочетании с ультразвуковой кавитацией.

Электрическая дуга вместе с акустической кавитацией в воде и органическими жидкостями это эффективный метод создавать свободный водород и различные типы твёрдых наночастиц. Химический состав, размеры, морфология, оптические и другие свойства этих наночастиц можно легко регулировать параметрами плазменного разряда, материалом электродов и растворителем. Было показано, что ультразвуковая кавитация сама по себе многообещающий путь для модификации свойств твёрдых нано- и микронных частиц. Для этого электрический разряд в водной среде инициируется (зажигается) с применением электродов из меди под напряжением 30-50В и фиксированным током 6 А. Для детального описания синтеза наноразмерных частиц а акустокоплазменном разряде см. [70]. Полученные в итоге наночастицы оксида меди были охарактеризованы по размеру и полидисперсности как 213.2нм и 13.5% соответственно. Концентрация наночастиц CuO в используемом образце составляла 10^{13} частиц/см³.

Распределение наночастиц CuO в воде по размерам было получено методом динамического рассеяния света. Вид распределения приведен на рис.4.

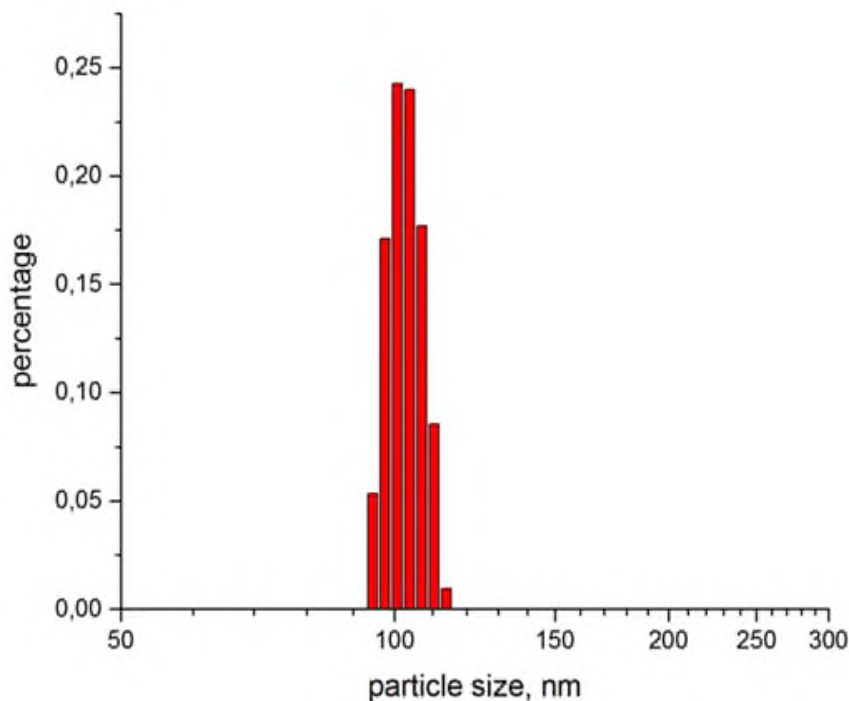


Рис.4 Распределение наночастиц CuO по размерам.

Спектры поглощения были записаны при комнатной температуре на спектрометре SOLAR SM 2203, В качестве источника света применена короткодуговая ксеноновая лампа, имеющая непрерывный спектр излучения в диапазоне 220-1000нм.

Спектр поглощения водной суспензии наночастиц CuO показан на рис.5. Были исследованы 2 образца отличающиеся концентрацией в 2 раза. Образцы проявили сильное поглощение на длине волны 300 нм. В области 700 нм образцы были практически прозрачны.

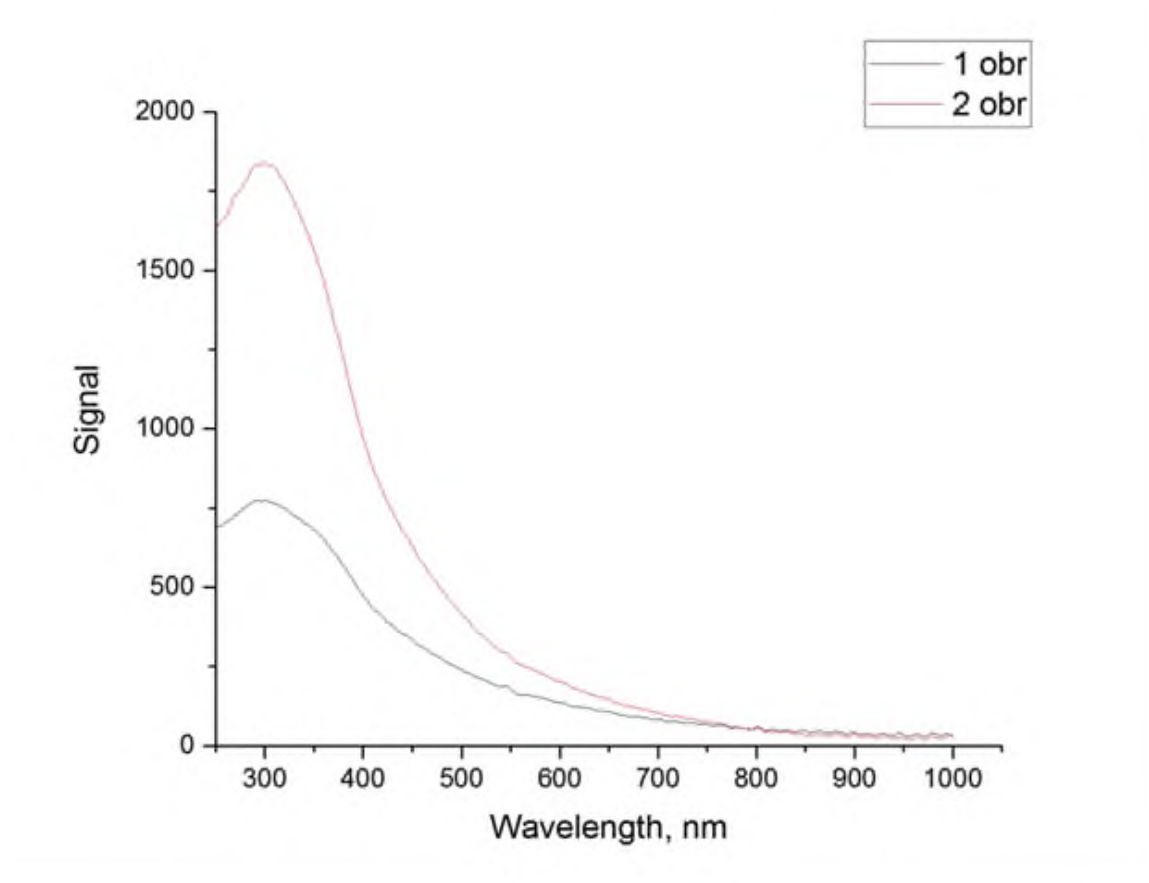


Рис.5 Спектр поглощения водной суспензии наночастиц CuO.

2.3.2 Вирус мозаики цветной капусты CaMV

CaMV это типичный представитель рода Caulimovirus семейства Caulimoviridae. Икосаэдральные вирионы CaMV состоят из 420 капсидных белковых субъединиц. Вирусная частица имеет диаметр около 35 нм и содержит одну молекулу кольцевой двухцепочечной ДНК. ДНК, по-видимому, воспроизводится в ядре инфицированной клетки как плазмид. Для последующего анализа вирусы помещались в буфер Tris-HCl с pH 7.5. Число частиц в образце было проанализировано путём анализа траекторий наночастиц (NTA) в соответствии с методикой (68, 69).

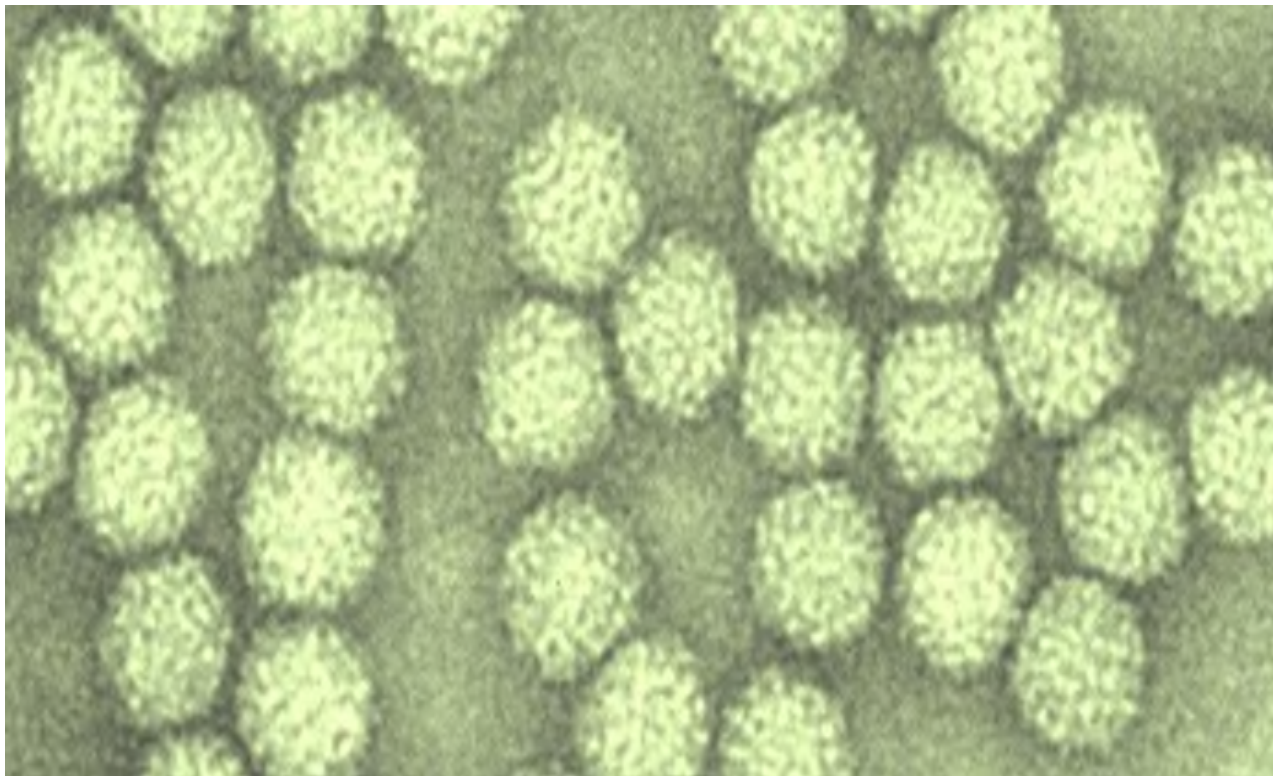


Рис.6. Фотография просвечивающего электронного микроскопа CaMV в Tris-HCl с pH 7.5.

2.4. Экспериментальная установка и методика проведения исследования

Для возбуждения ВНКР использовался лазер на рубине, работающий в режиме модуляции добротности ($\lambda = 694.3 \text{ nm}$, $\tau = 20 \text{ ns}$, $E_{\text{max}} = 0.3 \text{ J}$, $\Delta\nu = 0.015 \text{ cm}^{-1}$, расходимость $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$).

Лазеры на рубине обычно работают в импульсном режиме. При этом для накачки обычно используются ксеноновые импульсные лампы. Длина рубинового стержня составляет 12 см, а его диаметр 7 мм. Так как данный лазер работает по трехуровневой схеме, необходимая пороговая энергия накачки значительно превышает соответствующую величину для лазеров, работающих по четырехуровневой схеме. Благодаря большому времени жизни верхнего рабочего уровня рубиновый лазер способен работать в режиме модуляции добротности, а из-за относительно большой ширины линии генерации возможно получить гигантские импульсы длительностью 5-10 пс в режиме

синхронизации мод. В данной работе использовался режим модуляции добротности.

Принцип работы лазера в режиме модуляции добротности следующий. В резонатор лазера помещают элемент, например, затвор, который во время накачки закрывается. Генерация во время закрытия затвора не возникает, и инверсная населенность достигает большой величины. После резкого открытия затвора, накопленная энергия выходит в виде мощного короткого лазерного импульса. Для режима модуляции добротности используются активные и пассивные элементы. Активными модуляторами добротности называются такие модуляторы, в которых используются внешние управляющие устройства, например, подвижные зеркала, электрооптические затворы или акустооптические модуляторы. Модуляторы без внешних управляющих устройств называются пассивными. К последним относятся ячейка Керра или ячейка Поккельса, насыщающие поглотители или просветляющие фильтры. В рубиновых лазерах в качестве модулятора добротности часто используют криптоцианин – органический краситель, являющийся просветляющей средой. В основе работы просветляющих фильтров лежит нелинейный эффект просветления среды: непрозрачная вначале среда становится прозрачной (просветляется) при возрастании интенсивности падающего на нее излучения.

Лазерное излучение фокусировалось в центре 1см-кварцевой кюветы с исследуемым образцом. Для фокусировки применялись линзы с фокусным расстоянием от 3 до 10 см. Это позволило расширить диапазон интенсивности лазера для возбуждения ВНКР. Одновременно измерялась спектральная структура и интенсивность рассеянного света в направлениях вперед и назад.

Для спектральных измерений при исследовании суспензии оксида меди использовался интерферометр Фабри-Перо с областью дисперсии 0.714см^{-1} . Порог генерации ВНКР вперед и назад определялся по появлению в спектрах рассеянного света дополнительной спектральной компоненты.

При исследовании мозаики цветной капусты лазерное излучение фокусировалось в центре кварцевой кюветы с образцом шириной 1 см с помощью линзы фокусным расстоянием 5см. Спектры ВНКР регистрировались на интерферометре Фабри-Перо с областью дисперсии $2,5\text{см}^{-1}$ (75 ГГц) и спектральным разрешением $0,06\text{ см}^{-1}$. Регистрация спектров осуществлялась одновременно для света рассеянного вперёд и назад. Для измерения спектра рассеянного излучения в обратном направлении применялось дополнительное зеркало. Для сравнения, те же кварцевые кюветы с буфером Tris-HCl pH7.5 использовались в качестве эталонного образца. Одновременно с этим производилось измерение эффективности преобразования и порога ВНКР. С этой целью вся световая энергия, проходящая сквозь и отражавшаяся от ячейки измерялась калиброванными фотодиодами. Для определения относительной интенсивности ВНРС использовались марки почернения. Для этой цели использовался ступенчатый ослабитель - с его помощью получают марки почернений. Экспериментальная установка показана на рис.7

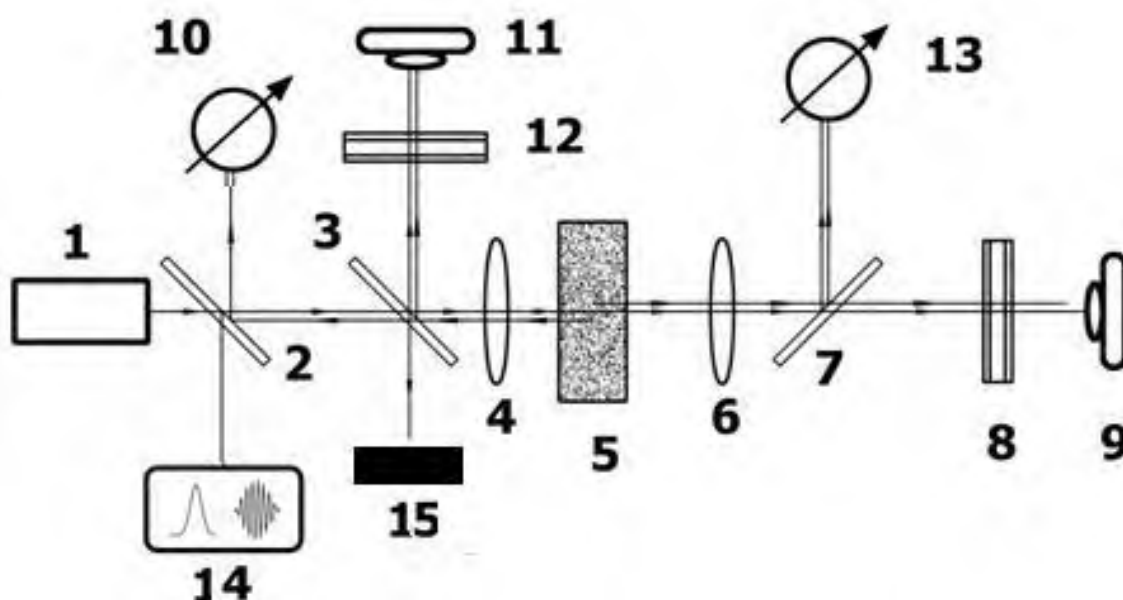


Рис.7. Экспериментальная установка: 1 – рубиновый лазер; 2,3,7 – стеклянные пластинки; 5 – кварцевая кювета с образцом; 4,6 – линзы; 8,12 – интерферометры Фабри-Перо; 9,11 – фотокамеры для регистрации спектров ВНКР; 10,13 – системы для измерения энергии

ВНРС вперед и назад; 14 – система характеристики лазерного импульса; 15 – зеркало

Данная схема используется также для измерения характеристик вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ). Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна (РМБ) – это рассеяние света на собственных акустических колебаниях конденсированных сред (твердых тел или жидкостей). Оно проявляется в виде генерации стоксовой волны, распространяющейся в противоположном от накачки направлении, причем величина частотного сдвига определяется нелинейной средой. При малых интенсивностях падающего излучения световые волны не оказывают заметного влияния на состояние среды, и рассеяние происходит только на тепловых упругих волнах. В этом случае говорят о спонтанном РМБ. При использовании мощного излучения накачки, падающая световая волна усиливает упругие волны, и возникает вынужденное рассеяние Мандельштама-Бриллюэна, интенсивность которого намного выше спонтанного и может быть сравнима с интенсивностью накачки. Процесс ВРМБ можно описать классически как параметрическое взаимодействие между волнами накачки, стоксовой и акустической. Благодаря электрострикционной силе накачка генерирует акустическую волну, приводящую к периодической модуляции показателя преломления. Флуктуации показателя преломления представляют собой дифракционную решетку, которая рассеивает падающее излучение в результате брэгговской дифракции. Так как решетка движется со скоростью звука в среде, частота рассеянного излучения испытывает доплеровский сдвиг в длинноволновую область. Смещение частоты определяется прежде всего упругими характеристиками среды и лежит в гигагерцовом диапазоне частот, близком к исследуемому. Поэтому, все исследуемые образцы проверялись на возможность возбуждения в них ВРМБ и, в результате выбирались условия измерений при которых порог ВРМБ не достигался.

3. Экспериментальные результаты

3.1 Суспензия CuO

ВНКР в направлениях вперёд и назад обнаруживалось, когда накачка превышала порог ВНКР. Частотный сдвиг рассеяния составлял 0.46 см^{-1} . Порог возбуждения ВНКР и частотный сдвиг рассеяния в направлениях как вперёд так и назад оказались одинаковыми. Ширина линий и расходимость ВНКР были близки соответствующим величинам возбуждающего лазерного излучения. Рис.8. показывает спектр света который прошел через ячейку с суспензией наночастиц CuO и содержащий как лазерное, так и рассеянное излучение. Интенсивность лазера составляла 0.02 ГВт/см^2 .



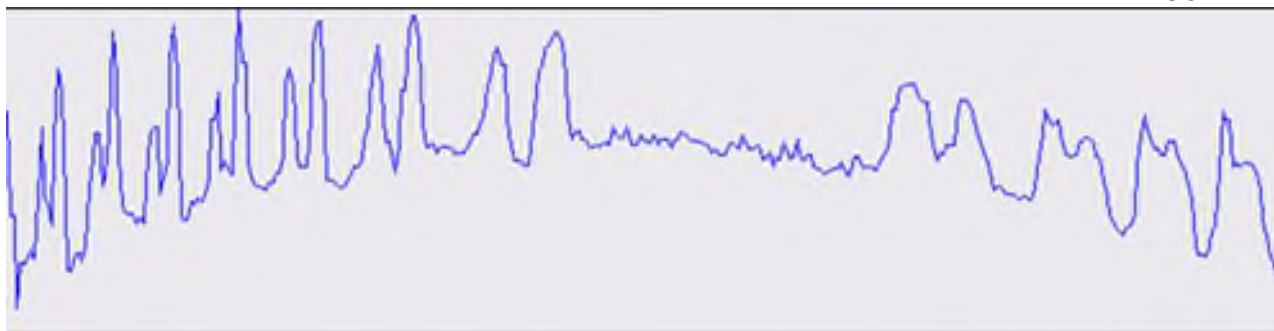
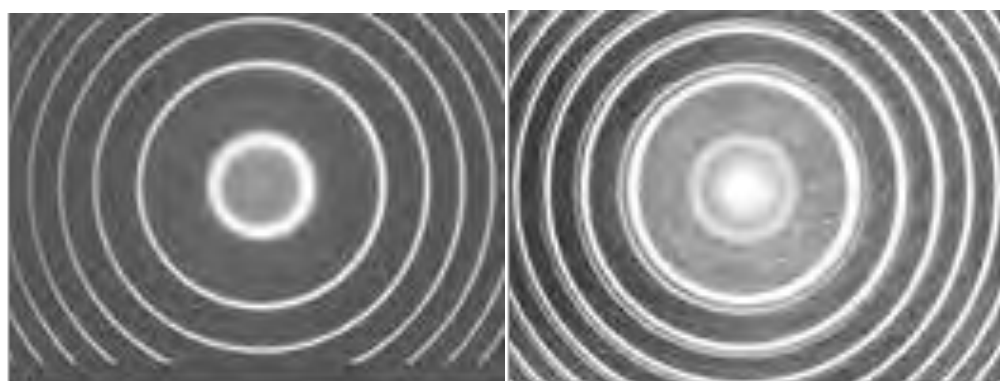


Рис.8. Спектр Фабри-Перо излучения прошедшего через кювету с суспензией наночастиц CuO (область дисперсии 0.714 см^{-1})

Порог интенсивности лазерного излучения вызывающего возбуждение ВНКР составляет 0.01 ГВт/см^2 . Максимальная эффективность преобразования лазерного света в рассеянную волну в эксперименте составила около 10%.

3.2 ВНКР в суспензии CaMV в буфере Tris-HCl pH7.5

В случаях, когда интенсивность лазера достигала пороговую величину, ВНКР возбуждалось в суспензии CaMV в буфере Tris-HCl pH7.5. Частотный сдвиг ВНКР по результатам измерения составил $1,94 \text{ см}^{-1}$. На рис.9 показано отсутствие ВНКР при интенсивности ниже порога (рис.9а) и при наличии ВНКР, когда интенсивность излучения достигла пороговой величины (рис.9б)



а)

б)

Рис.9 Интерферограммы Фабри-Перо (область дисперсии $2,5 \text{ см}^{-1}$ (75 ГГц)) соответствующие рассеянию излучения вперед в суспензии CaMV в

буфере Tris-HCl pH7.5 для интенсивности лазерного излучения (а) 0,05 ГВт/см² (ниже порога), (б) 0.12ГВт/см² (выше порога).

Порог ВНКР для рассеяния назад и вперёд составил 0.1 ГВт/см². Максимальный коэффициент преобразования падающего света в рассеянный составил 20%. Максимальная величина интенсивности, которая могла быть запасена в акустических колебаниях, определена по соотношению акустических и лазерной частот и имела порядок 10^{-4} от интенсивности лазера. Следует отметить, что частотные сдвиги рассеянных волн назад и вперёд были одинаковыми (1.94см-1). Этот факт является непосредственным свидетельством того что это процесс комбинационного типа, который определяется взаимодействием лазерного импульса с локализованными колебаниями наноразмерных вирусов, в противоположность процессу вынужденного Манделъштам- Брилюэновского рассеяния (ВРМБ), который может происходить только в направлении назад (относительно лазера). В условиях эксперимента ВРМБ в суспензии CaMV в Tris-HCl pH7.5 обнаружено не было. Вынужденное рассеяние Манделъштамма-Брилюэна в направлении «назад» было зарегистрировано в чистом буфере Tris-HCl pH7.5.

4. Обсуждение результатов

Расчёт сдвига ВНКР, который соответствует частоте колебаний наноразмерных частиц (в том числе и вируса) как спонтанного низкочастотного рассеяния можно провести используя два подхода: первый основан на модели жидкой капли, второй – на модели упругой сферы. В обоих случаях для точного определения должны быть хорошо известны упругие свойства рассматриваемого нанообъекта, однако на практике эти параметры точно не определены. Рассматривая наночастицу как свободную сферическую частицу можно определить скорость звука. В случае свободной наносферы частота моды обратно пропорциональна размеру частицы D через упрощённое соотношение $\nu \approx D^{-1}v_l$, где v_l - скорость звука. В условиях нашего эксперимента

в случае суспензии CaMV в Tris-HCl pH7.5 для $D=35\text{нм}$ и $v=1.94\text{см}^1$ скорость звука в CaMV составляет ориентировочно 2037 м/с.

Эффективность преобразования ВНКР и его порог определены морфологией наночастиц и упругими свойствами их окружения, в нашем случае Tris-HCl pH7.5. Для точного определения скорости звука в буфере Tris-HCl pH7.5 мы использовали измерение спектрального сдвига первой стоксовой компоненты. Используя экспериментальную установку рис.4 определялся спектральный сдвиг первой стоксовой компоненты рассеяния ВРМБ возбуждённого в чистом буфере Tris-HCl pH7.5. ВРМБ возбуждалось только в направлении назад, как и должно быть для этого типа рассеяния. Частотный сдвиг ВРМБ оценён в 0.22см^{-1} . Согласно связи частотного сдвига рассеянной волны (ВРМБ) с частотой лазера, скорость звука в Tris-HCl pH7.5 составляет 1637 м/с. Различные упругие свойства жидкостей приводят к разному акустическому импедансу на границе наночастицы и может привести к разным условиям возбуждения ВНКР и эффективности преобразования.

5. Заключение

В результате работы было выполнено исследование нелинейно-оптических свойств наноразмерных и субмикронных систем при их взаимодействии с лазерным излучением наносекундного диапазона длительности. Были проведены исследования характеристик вынужденных рассеяний света различных типов при различных условиях возбуждения.

В процессе работы с лазерными установками (твердотельный лазер на рубине, неодим-YAG лазер) использовалась измерительная аппаратура (спектральная аппаратура: интерферометр Фабри-Перо, интерферометр типа СТЭ-1, волоконный спектрометр типа Ocean). Были получены навыки по обработке экспериментальных данных по спектральным и энергетическим характеристикам рассеянного излучения.

В результате выполнения работы был исследован целый ряд наноразмерных систем, в том числе суспензии наночастиц оксидов металлов разного типа. Было показано, что в соответствии с морфологией исследованных систем существует комбинационно активные моды низкочастотного рассеяния света, которые будут проявляться в спектрах вторичного излучения.

В итоге, было экспериментально зарегистрировано ВНКР в суспензии CaMV в буфере Tris-HCl $\text{pH}7.5$, а также в водной суспензии наночастиц CuO с высокой эффективностью преобразования (до 20%). Так же были определены энергитические и спектральные характеристики процесса. Было показано, что спектральные характеристики ВНКР можно использовать для определения упругих свойств рассматриваемых систем. Это важно для исследования различных наносистем, в том числе биологических систем. Согласно тому факту, что ВНКР может возбуждаться в большом разнообразии наноразмерных систем и частотный сдвиг можно легко изменять от нескольких ГГц до 1 ТГц, ВНКР может быть использовано как источник бигармонической накачки для практических приложений, в том числе для мощного избирательного воздействия на различные биологические системы.

Наличие порога возбуждения, высокая эффективность преобразования, узкая ширина линии рассеянного света, дисперсия близкая к дисперсии возбуждающего излучения являются прямым следствием вынужденной природы рассеяния, которая ведет к когерентному возбуждению колебаний наночастиц. Величина максимально интенсивности, которая может быть преобразована в колебания наночастиц в процессе ВНКР соотношением собственных частот наночастиц частот волны лазера, и составляет около 10^{-4} от интенсивности лазерного излучения.

Процесс ВНКР очень похож на вынужденное комбинационное рассеяние света в молекулярных средах и возникает из-за вызванной электромагнитным полем лазера поляризации наночастиц, колеблющихся на собственных частотах. Это приводит к модуляции частоты переизлучённого

электромагнитного поля колебаниями наночастиц. Эта индуцированная поляризация является источником неупруго рассеянной волны.

Превышение порога возбуждения лазерного излучения приводит к росту изначально спонтанного рассеяния света и полная эффективность рассеяния растёт. В отличие от рассеяния на молекулярных система, частотный сдвиг ВНКР находится в гига- и терагерцовом диапазонах.

С одной стороны ВНКР может применяться как метод получения сведений об исследуемой системе наночастиц, в частности для определения их среднего размера. С другой стороны этот тип вынужденного рассеяния можно применить для создания источника электромагнитного излучения с заданной спектральной структурой. ВНКР можно рассматривать как источник электромагнитного поля составленный из двух волн сопоставимой интенсивности и частотным сдвигом в области гига- и терагерц. Частотный сдвиг определяется морфологией рассматриваемой системы. Это открывает возможности для эффективного управления величиной частотного сдвига. То есть ВНКР, которое возбуждается в системах нано и субмикронных частиц это эффективный источник бигармонической накачки, который далее можно применять для эффективной монохроматический гига- и терагерцовой генерации или как основу исследований в спектроскопии гига- и терагерцового диапазона.

6. Список публикаций по результатам исследований

Результаты исследования были опубликованы в следующих работах:

1. A F Bunkin, M Ya Grishin, O V Karpova, A D Kudryavtseva, V N Lednev, T V Mironova, S M Pershin, E K Petrova, M A Stokov, N V Tcherniega and K I Zemskov , “High efficiency stimulated low-frequency Raman scattering in water/buffer suspension of potato viruses (PVX&PVA)”, *Photonics and Lasers in Medicine*, 2016, 5(4), P. 280-281.
DOI 10.1515/plm-2016-0033. DOI: <https://doi.org/10.1515/plm-2016-0033>
DOI: 10.1109/LO.2016.7549868 (WoS)
2. A.S. Averyushkin, A.N. Baranov, N.A. Bulychev, M.A. Kazaryan, A.D. Kudryavtseva, M.A. Stokov, N.V. Tcherniega and K.I. Zemskov, “Stimulated Low Frequency Raman Scattering in Cupric Oxide Nanoparticles Water Suspension”, *Optics Communications*,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2016.12.016> , V.389, P.51-53, 2017.
3. M.V. Tareeva, V. A. Dravin, R. A. Khmel'nitsky,, A. D. Kudryavtseva, M. A. Stokov, M. A. Shevchenko, N. V. Tcherniega, K. A. Tsarik, “Coherent phonon-mode excitation in submicron single-crystal diamond films with a graphitized layer built-in”, *JRLR*, V. 38, No 6, P. 530-538 (2017). DOI 10.1007/s10946-017-9676-y
4. A. N. Baranov, A. V. Butsen, A. A. Ionin, A.K. Ivanova, A. A. Kuchmizhak, S. I. Kudryashov, A. D. Kudryavtseva, A. O. Levchenko, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, M. A. Stokov, N. V. Tcherniega, and D. A. Zayarny, “The double-resonance enhancement of stimulated low-frequency Raman scattering in silver-capped nanodiamonds”, *Proceedings of International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO-2017)*, AIP Conf. Proc. 1874, 030031-1-030031-4, doi: 10.1063/1.4998060; Published by AIP Publishing.
<https://doi.org/10.1063/1.49980260>
5. E. K. Donchenko, O. V. Karpova, A. D. Kudryavtseva, S. M. Pershin, V. I. Savichev, M. A. Stokov, N. V. Tcherniega and K. I. Zemskov, “Stimulated low-

frequency Raman scattering in plant viruses suspensions”, J. Phys.: Conf. Ser. 918 , 012041 (2017).

6. M.V. Tareeva, V. A. Dravin, R.A. Khmel'nitsky , A. D. Kudryavtseva, M. A. Shevchenko, M. A. Strokov, Nikolay V. Tcherniega, K.A. Tsarik, “ Stimulated light scatterings in submicron single crystal diamond films implanted with light ions”, SPIE, Photonics Europe, Strasbourg, France, 22 - 26 April 2018, Proc.SPIE 10684, Nonlinear Optics and its Applications, 2018, 106842D (14 May 2018); doi: 10.1117/12.2307722; <https://doi.org/10.1117/12.2307722> ;

7. Anatolii S. Averyushkin, Anatoly N. Baranov, Nikolay A. Bulychev, Mishik A. Kazaryan, Anna D. Kudryavtseva, Mikhail A. Shevchenko, Maxim A. Strokov, Nikolay V. Tcherniega, Konstantin I. Zemskov, "Stimulated low-frequency Raman scattering in aqueous suspension of nanoparticles", Proceedings of SPIE Vol. 10614, 106140K (2018) SPIE Digital Library, doi: 10.1117/12.2303491, XIII

Международная конференция по импульсным лазерам и применениям лазеров AMPL-2017, 10-15 сентября 2017 года, Томск.

8. N V Tcherniega, S M Pershin, A F Bunkin, E K Donchenko, O V Karpova, A D Kudryavtseva, V N Lednev, T V Mironova, M A Shevchenko, M A Strokov and K I Zemskov, “Laser excitation of gigahertz vibrations in Cauliflower mosaic viruses’ suspension”, Laser Phys. Lett. 15 (2018) 095603 (4pp)
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/aad28d>

9. A. V. Safronikhin, H. V. Ehrlich, G. V. Lisichkin, A. D. Kudriavtseva, T. V. Mironova, M. A. Shevchenko, M. A. Strokov, N. V. Tcherniega, and K. I. Zemskov, “Stimulated low-frequency Raman scattering in LaF₃ suspensions”, Journal of Russian Laser Research, Volume 39, Number 3, May, 2018, 294-301. DOI 10.1007/s10946-018-9721-5

11. A.D. Kudryavtseva, M.A. Strokov, N.V. Tcherniega, A.F. Belyanin, M.M. Samoylovich, “Dynamic holography and image processing on the base of stimulated scattering of light”, Int. Journal of Chemistry, V. 4, N 4 (Oct-Dec 2015) P. 325-335 .

12. Кудрявцева А.Д., Аверюшкин А.С., Булычев Н.А., Казарян М.А., Строков М.А., Чернега Н.В., «Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние

света в водной суспензии наночастиц оксида меди», Сборник трудов IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2016», Санкт-Петербург, 17-21 октября 2016, С. 159-160.

13. A. F. Bunkin, M. Ya. Grishin, O. V. Karpova, A. D. Kudryavtseva, V. N. Lednev, T. V. Mironova, S. M. Pershin, E. K. Petrova, M. A. Strokov, N. V. Tcherniega and K. I. Zemskov, “High efficiency stimulated low-frequency Raman scattering in water/buffer suspension of potato viruses (PVX&PVA)”, Technical Digest, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2016), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2016), September 26-30, 2016, Minsk, Belarus, ICONO/LAT 2016 <http://iconolat16.phys.msu.ru> Technical Digest, Biophotonics and Laser Biomedicine.

14. A.D. Kudryavtseva, M.A. Strokov, N.V. Tcherniega, K.I. Zemskov, “Coherent excitation of nanoparticles ensembles vibrations in gigahertz and terahertz range”, Technical Digest, International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2016), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2016), September 26-30, 2016, Minsk, Belarus, ICONO/LAT 2016 <http://iconolat16.phys.msu.ru> Technical Digest, Nonlinear Optics and Novel Phenomena.

15. К.И. Земсков, О.В.Карпова, А.Д.Кудрявцева, Т.В.Миронова, С.М.Першин, Е.К.Петрова, М.А.Строков, Н.В.Чернега, «Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние в суспензиях вирусов табачной мозаики и вирусов картофеля (АВК и ХВК)», VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, С. 128-129 (2017).

16. A.D. Kudryavtseva, M. Ya. Grishin, O.V. Karpova, V. N. Lednev, T.V. Mironova, S. M. Pershin, E.K. Donchenko, M.A. Strokov, N.V. Tcherniega and K.I. Zemskov, «Laser excitation of gigahertz vibrations in cauliflower mosaic viruses suspension», 19 International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena, July 16-20, 2017, Bilbao, Spain, Book of Abstracts, P. 97.

17. A.D. Kudryavtseva, T.V. Mironova, M.A. Strokov, M.A. Shevchenko, N.V. Tcherniega, K.I. Zemskov, “Laser Excitation of Coherent Gigahertz Vibrations in Biological Nanoobjects”, International School of Quantum Electronics; Progress in Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale, NDE and Thermophysical Phenomena and Technologies, Erice-Sicily, September 6-12, 2018, P. 46.
18. Maria V. Tareeva, Valery A. Dravin, Roman A. Khmel'nitsky, Anna D. Kudryavtseva, Michael A. Shevchenko, Maxim A. Strokov, Nikolay V. Tcherniega, Konstantin A. Tsarik, “High Efficient Phonon Mode Excitation in Submicron Single Crystal Diamond Films with Buried Graphitized Layer Build-in”, International School of Quantum Electronics; Progress in Photoacoustic and Photothermal Phenomena: Focus on Biomedical, Nanoscale, NDE and Thermophysical Phenomena and Technologies, Erice-Sicily, September 6-12, 2018, P. 21.
19. К.И. Земсков, А.Д. Кудрявцева, Т.В. Миронова, В.И. Савичев, М.А. Строков, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние в вирусах растений», Сборник трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2018 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова.– СПб: Университет ИТМО, 2018. С. 444-446, ISBN 978-5-7577-0588-0 ББК 22.34. Оптика
20. К.И. Земсков, М.А. Карпов, А.Д. Кудрявцева, М.В. Кузнецова, Т.В. Миронова, Д.В. Розинский, М.А. Строков, Н.В. Чернега, М.А. Шевченко, «Антистоксова криолюминесценция в синтетических опаловых матрицах», Сборник трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». Санкт-Петербург. 15-19 октября 2018 / Под ред. проф. В.Г. Беспалова, проф. С.А. Козлова.– СПб: Университет ИТМО, 2018. С. 165-167, ISBN 978-5-7577-0588-0 ББК 22.34. Оптика

7. Список литературы.

- [1] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons Inc., New York, 1998).
- [2] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [3] Ph. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).
- [4] A. N. Goldstein, C. M. Echer, and A. P. Alivisatos, *Science* 256, 1425 (1992).
- [5] E. Miller and V. B. Shenoy, *Nanotechnology* 11, 139 (2000).
- [6] M. T. McDowell, A. M. Leach, and K. Gaill, *Nano Lett.* 8, 3613 (2008).
- [7] C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, S. E. Hunyadi, and T. Li, *J. Phys. Chem. B* 109, 13857 (2005).
- [8] M. C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
- [9] A. Kusumi, Y. Sako, and M. Yamamoto, *Biophys. J.* 65, 2021 (1993).
- [10] X. L. Nan, P. A. Sims, and X. S. Xie, *Chem. Phys. Chem.* 9, 707 (2008).
- [11] C. Sönnichsen and A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* 5, 301 (2005).
- [12] H.Y. Guo, G. Bourret, M. K. Corbierre, S. Rucareanu, R. B. Lennox, K. Laaziri, L. Piche, M. Sutton, J. L. Harden, and R. L. Leheny, *Phys. Rev. Lett.* 102, 075702 (2009).
- [13] H. Yang, *J. Phys. Chem. A* 111, 4987 (2007).
- [14] Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinici, and M. L. Roukes, *Nano Lett.* 6, 583 (2006).
- [15] H. Staleva and G.V. Hartland, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3809 (2008).
- [16] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon, London, 1959).
- [17] A. E. H. Love, *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, 4th ed. (Dover Publications Inc., New York, 2002).
- [18] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 110, 7238 (2006).
- [19] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schat, *J. Phys. Chem. B* 107, 668 (2003).

- [20] Y. Tang and M. Ouyang, *Nature Mater.* 6, 754 (2007).
- [21] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, and F. Vall'ee, *Phys. B* 316–317, 89 (2002).
- [22] G.V. Hartland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 5263 (2004).
- [23] G.V. Hartland, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 57, 403 (2006).
- [24] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, and A. I. Ekimov, *Phys. Rev. B* 57, 341 (1998).
- [25] M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 44, 6243 (1991).
- [26] E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon, *Phys. Rev.*
- [27] M. Pelton, J. Aizpurua, and G. Bryant, *Laser Photon. Rev.* 2, 136 (2008).
- [28] M. Perner, S. Gresillon, J. M'arz, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, and G. Berg, *Phys. Rev. Lett.* 85, 792 (2000).
- [29] A. Arbouet, N. Del Fatti, and F. Vall'ee, *J. Chem. Phys.* 124, 144701 (2006).
- [30] F. Dufey and S. F. Fischer, *J. Phys. Chem. C* 111, 3868 (2007).
- [31] N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vall'ee, and C. Flytzanis, *J. Chem. Phys.* 110, 11484 (1999).
- [32] M. Nisoli, S. DeSilvestri, A. Cavalleri, A. M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Phys. Rev. B* 55, 13424 (1997).
- [33] J. H. Hodak, A. Henglein, and G.V. Hartland, *J. Chem. Phys.* 111, 8613 (1999).
- [34] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, and F. Vall'ee, *Appl. Surf. Sci.* 164, 131 (2000).
- [35] G.V. Hartland, M. Hu, O. Wilson, P. Mulvaney, and J. E. Sader, *J. Phys. Chem. B* 106, 743 (2002).
- [36] M. Hu, X. Wang, G.V. Hartland, P. Mulvaney, J. P'erez Juste, and J. E. Sader, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 14925 (2003).
- [37] G.V. Hartland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 5263 (2004).
- [38] M. Hu, P. Hillyard, G.V. Hartland, T. Kosel, J. P'erez-Juste, and P. Mulvaney, *Nano Lett.* 4, 2493 (2004).

- [39] S. Park, M. Pelton, M. Liu, P. Guyot-Sionnest, and N. F. Scherer, *J. Phys. Chem.* 111, 116 (2007).
- [40] X. Wang, Z.Y. Zhang, and G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B* 109, 20324 (2005).
- [41] W. Huang, W. Qian, P. K. Jain, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* 7, 3227 (2007).
- [42] H. Petrova, C.-H. Lin, S. de Liejer, M. Hu, J. McLellan, A. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. Sader, and G.V. Hartland, *J. Chem. Phys.* 126, 094709 (2007).
- [43] H. Petrova, C.-H. Lin, M. Hu, J. Chen, A. R. Siekkinen, Y. Xia, J. Sader, and G.V. Hartland, *Nano Lett* 7, 1059 (2007).
- [44] L. Bonacina, A. Callegari, C. Bonati, F. van Mourik, and M. Chergui, *Nano Lett* 6, 7 (2006).
- [45] J. Burgin, P. Langot, A. Arbouet, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, F. Vall'ee, A. Mlayah, M. D. Rossell, and G. Van Tendeloo, *Nano Lett.* 8, 1296 (2008).
- [46] M. Pelton, J. E. Sader, J. Burgin, M. Liu, P. Guyot-Sionnest, and D. Gosztola, *Nature Nanotech.*, published online July 26 (2009), doi: 10.1038/nnano.2009.192 .
- [47] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z.Y. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, and G.V. Hartland, *J. Mater. Chem.* 16, 3957 (2006).
- [48] N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vall'ee, and C. Flytzanis, *J. Phys. Chem. A* 104, 4321 (2000).
- [49] Duval E, Boukenter A and Champagnon B 1986 *Phys. Rev. Lett.* 56 2052
- [50] Szu-Chi Yang, Huan-Chun Lin, Tzu-Ming Liu et al 2015 *Sci. Rep.* 5 18030
- [51] Michels B, Dormoy Y, Cerf R, and Schulz J A 1985 *J. Mol. Biol.* 181 103
- [52] Cerf R, Michels B , Schulz J A et al 1979 *Proc. Natl.Acad. Sci. USA* 76 1780
- [53] Yan Y X, Gambel E B Jr and Nelson K A 1985 *J. Chem. Phys.* 83 5391
- [54] Tsen K-T, Tsen S W D, Chang C L et al 2007 *Viro. J.* 4 50
- [55] N.V.Tcherniega, M.I.Samoylovich, A.D.Kudryavtseva et al, *Optics Letters* 35 (2010) 300-302.
- [56] N.V.Tcherniega, K.I.Zemskov, V.V.Savranskii et al

Optics Letters 38 (2013) 824-826.

[57] N.V. Tcherniega and A.D. Kudryavtseva Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 3 (2009) 513-518 .

[58] A.D. Kudryavtseva, N.V. Tcherniega, M.I. Samoylovich, A.S. Shevchuk, International Journal of Thermophysics 33 (2012) 2194-2202.

[59] Tsen K-T, Tsen S W D, Chang C L et al 2007 J. Phys.: Condens. Matter 19 322102

[60] Tsen K-T , Tsen S W D, Sankey O F and Kiang 2007 J G J. Phys.: Condens. Matter 19 472201-1

[61] Karpova O V, Kudryavtseva A D, Lednev V N et al 2017 Laser Phys. Lett. 13 085701.

[62] Ford L H 2003 Phys.Rev. E 67 051924-1

[63] Balandin A and Fonoberov V 2005 J. Biomed. Nanotechnol. 1 90

[64] Duval E, Boukenter A and Champagnon B 1986 Phys. Rev. Lett. 56 2052

[65] Ivanda M, Babocsi K, Dem C et al 2003 Phys. Rev. B 67 235329

[66] Montagna M 2008 Phys. Rev. B 77 045418

[67] Tsen K T, Dykeman E C, Sankey O F et al 2006 Virol. J. 3 79

[68] Dykeman E C, Sankey O F and Tsen K-T 2007 Phys. Rev. E 76 011906

[69] Murray D B and Saviot L 2007 J. Phys. Conf. Ser. 92 012036

[70] Nikitin N, Trifonova E, Karpova O and Atabekov J 2013 Microsc. Microanal. 19 808